

COATING METHOD OF MAGNESIUM ALLOY FORMED BODY

Patent number: JP2003071378
Publication date: 2003-03-11
Inventor: KAGEISHI KAZUJI; KOBAYASHI HIROYUKI; OSANAI YOSHITAKA
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- international: *B05D3/12; B05D7/14; B05D7/24; C09D5/00; C09D133/00; C09D163/00; C09D175/04; C09D201/00; B05D3/12; B05D7/14; B05D7/24; C09D5/00; C09D133/00; C09D163/00; C09D175/04; C09D201/00; (IPC1-7): B05D7/14; B05D3/12; B05D7/24; C09D5/00; C09D133/00; C09D163/00; C09D175/04; C09D201/00*
- european:
Application number: JP20010268673 20010905
Priority number(s): JP20010268673 20010905

Report a data error here

Abstract of JP2003071378

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a Mg formed body which is excellent in various kinds of performance such as adhesive strength, corrosion resistance, water resistance and scratch resistance. **SOLUTION:** This coating method of magnesium alloy formed body features that magnetism alloy is formed by any one method of injection, casting, forging and pressing, thereafter, the formed magnesium alloy is subjected to surface grinding working, coating material which uses water and/or organic solvent as a medium is applied and is dried/hardened, thereafter, an organic coating film is formed. Alternatively, this coating method of magnesium alloy formed body features that the coating material which uses water and and/or organic solvent as a medium is applied and is dried/hardened and, thereafter, the organic coating film is formed especially without taking the trouble to form the magnesium alloy by means of any one method of injection, casting, forging and pressing, thereafter, to subject the formed magnesium alloy to surface grinding working and to substantially subject the same to chemical conversion treatment.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-71378

(P2003-71378A)

(43) 公開日 平成15年3月11日 (2003.3.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	D 4 D 0 7 5
3/12		3/12	B 4 J 0 3 8
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 P
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
133/00		133/00	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-268673(P2001-268673)

(22) 出願日 平成13年9月5日 (2001.9.5)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 影石 一二

千葉県市原市千種海岸2丁目1番 東レ株式会社千葉工場内

(72) 発明者 小林 宏之

千葉県市原市千種海岸2丁目1番 東レ株式会社千葉工場内

(72) 発明者 小山内 良隆

千葉県市原市千種海岸2丁目1番 東レ株式会社千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム合金成形物の塗装方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、密着性、耐食性、耐水性、耐傷つき性など諸性能に優れたMg成形品を提供することである。

【解決手段】マグネシウム合金を射出、溶融、鍛造、またはプレス of いずれかの方法により成形後、これを表面研削加工し、水および／または有機溶剤を媒体とする塗料を塗布、乾燥・硬化した後、有機系塗膜を形成することを特徴とするマグネシウム合金成形物の塗装方法、ことさら、マグネシウム合金を射出、溶融、鍛造、またはプレス of いずれかの方法により成形後、これを表面研削加工し、実質的に化成処理することなく、水および／または有機溶剤を媒体とする塗料を塗布、乾燥・硬化した後、有機系塗膜を形成することを特徴とするマグネシウム合金成形物の塗装方法、である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウム合金を射出、熔融、鍛造、またはプレス of いずれかの方法により成形後、これを表面研削加工し、水および／または有機溶剤を媒体とする塗料を塗布、乾燥・硬化した後、有機系塗膜を形成することを特徴とするマグネシウム合金成形物の塗装方法。

【請求項2】 マグネシウム合金を射出、熔融、鍛造、またはプレス of いずれかの方法により成形後、これを表面研削加工し、実質的に化成処理することなく、水および／または有機溶剤を媒体とする塗料を塗布、乾燥・硬化した後、有機系塗膜を形成することを特徴とするマグネシウム合金成形物の塗装方法。

【請求項3】 水および／または有機溶剤を媒体とする塗料が、バインダーとしてアクリル樹脂を含むものである請求項1または2記載のマグネシウム合金成形物の塗装方法。

【請求項4】 水および／または有機溶剤を媒体とする塗料が、硬化剤として1分子中にエポキシ基と加水分解性アルコキシシラン基を有するシラン化合物を含むものである請求項1から3いずれかに記載のマグネシウム合金成形物の塗装方法。

【請求項5】 水および／または有機溶剤を媒体とする塗料が、硬化剤としてアルキルアミノアルキルフェノール化合物および／またはイミダゾール化合物を含むものである請求項1から4いずれかに記載のマグネシウム合金成形物の塗装方法。

【請求項6】 マグネシウム合金を射出、熔融、鍛造、またはプレス of いずれかの方法により成形後、これを表面研削加工し、実質的に化成処理することなく、水および／または有機溶剤を媒体とする塗料を塗布、乾燥・硬化した後、有機系塗膜を形成してなるマグネシウム合金成形物を構成要素とする情報処理関連機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は射出、熔融、鍛造、またはプレス of いずれかの方法により成形されたマグネシウム合金成形物（以下Mg成形品と略記する）の塗装方法に関するものである。

【0002】詳述すれば、マグネシウム合金（以下Mg合金と略記）を射出、熔融、鍛造、またはプレス of いずれかの方法により成形後、表面研削加工し、マグネシウム合金に実質的に何らの化成処理を施さず、Mg合金表面に直接、密着性、耐水性、耐薬品性、耐傷つき性、耐腐食性に優れた有機系塗膜を形成する方法に関するものである。

【0003】

【従来の技術】Mg合金は埋蔵量の多さ、リサイクル性の容易さ、軽量、高強度であることから携帯電話筐体、携帯型モバイル機器筐体、パソコン筐体、テレビ筐体、デジタルビデオカメラ筐体、PDA筐体等、多くの情報

処理関連機器に筐体として、および、構成部品として多用されている。

【0004】一方で、Mg合金は実用に供するには耐水性、耐化学薬品性などの耐食性が不足しているため、および種々装飾を目的とし、表面に塗膜が形成されMg成形品として製品化されている。

【0005】Mg成形品に塗料を塗装し塗膜を形成する方法は、Mg合金、Mg成形品の固有特性のため種々煩雑な工程を必要とする。なぜなら、Mg合金は耐水性、耐化学薬品性などの耐食性が悪く、および塗料が密着し難いため、また成形上の問題からくる表面粗さのため、単純に塗料を塗装しただけではこれらの諸課題を解決できないためである。

【0006】この問題を緩和するため、通常、塗装は次の工程からなる。すなわち、Mg成形品を、次の（1）～（4）の工程を経て塗装し、塗膜を有する製品を製造している。

（1）表面研削加工（機械的製品加工、表面研磨加工）製品外観・寸法精度の調整を目的とする工程である。

（2）化学的前処理（脱脂処理、酸洗い処理）表面の汚れ除去、付着性および防食性の付与、表面の酸化皮膜、腐食生成物、めり込んだ研磨剤、焼き付いた潤滑剤、ショット、鋳物砂などの除去を目的とする工程である。

（3）化成処理（化成処理、電気化学的処理）表面に防食性皮膜を形成する工程である。

（4）塗装工程（プライマー塗装、パテ付け／サンディング研ぎ、パテ付け後のプライマー処理、トップコート塗装（上塗り塗装））

Mg成形品と塗料との密着性付与、防食性付与、表面欠陥の修正、表面の平滑性付与、意匠性の向上などを目的とする工程である。

【0007】ことさら、（3）化成処理は、現状の塗装方法でははずすことのできない必須工程として位置づけられており、塗料の密着性を改善、向上し、防食性を高めるとされている。

【0008】このように、塗膜が施されたMg成形品を製造する工程はきわめて煩雑、長時間を要し、生産歩留まりが悪く、かつこのように煩雑な工程を経ても十分に性能を満足する塗膜、塗装製品は得られていないのが現状である。なおかつ、（3）化成処理を実施することにより、Mg成形品からは金属光沢が失われ、Mg合金本来が有する意匠性、美観が失われる。

【0009】

【発明が解決しようとしている課題】本発明の目的は、耐食性、塗料の密着性が悪いMg合金に、Mg合金の耐食性向上や塗料の密着性向上のために該合金を化成処理することなく、有機系塗膜を形成することである。特定組成からなる該有機系塗膜を形成することにより、密着性、耐食性、耐水性、耐傷つき性など諸性能に優れた、

有機系塗膜を有するMg成形品が提供できる。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、マグネシウム合金を射出、溶融、鍛造、またはプレスの方法により成形後、これを表面研削加工し、水および／または有機溶剤を媒体とする塗料を塗布、乾燥・硬化した後、有機系塗膜を形成することを特徴とするマグネシウム合金成形物の塗装方法である。ことさら、マグネシウム合金を射出、溶融、鍛造、またはプレスの方法により成形後、これを表面研削加工し、実質的に化成処理することなく、水および／または有機溶剤を媒体とする塗料を塗布、乾燥・硬化した後、有機系塗膜を形成することを特徴とするマグネシウム合金成形物の塗装方法、である。

【0011】

【発明実施の形態】本発明は、マグネシウム合金を射出、溶融、鍛造、またはプレスの方法により成形後、これを表面研削加工し、水および／または有機溶剤を媒体とする塗料を塗布、乾燥・硬化した後、有機系塗膜を形成することを特徴とするマグネシウム合金成形物の塗装方法である。ことさら、マグネシウム合金を射出、溶融、鍛造、またはプレスの方法により成形後、これを表面研削加工し、実質的に化成処理することなく、水および／または有機溶剤を媒体とする塗料を塗布、乾燥・硬化した後、有機系塗膜を形成することを特徴とするマグネシウム合金成形物の塗装方法、である。さらに言えば、本発明では、有機系塗膜を形成する塗装方法として前記(4)塗装工程(プライマー塗装、パテ付け／サンディング研ぎ、パテ付け後のプライマー処理、トップコート塗装(上塗り塗装))と同様の手法をとってもよいが、本発明の特定組成の有機系塗料を使用することによりプライマーやパテの工程を必要とせず目的を達成することが可能であり、望ましい。

【0012】Mg合金は、通常、Mgにアルミニウム、亜鉛、マンガン、シリコンなどの金属を合金としたものであり、その表記法は、ASTM等で定められている。ASTM表記法の例をあげると、「AZ91D」なる表記において、「A」は第一添加元素、「Z」は第二添加元素、「9」は第一添加元素の割合、「1」は第二添加元素の割合、「D」は制定順(A, B, C, D・・・順に記載)である。すなわち、「AZ91D」は、アルミニウムを約9%、亜鉛を約1%含む合金で4番目に制定されたものである。実際には、主要添加元素以外の元素も含まれ、この例ではMn、Si、Cu、Ni、Feなどが含まれている。

【0013】本発明で使用されるMg合金としては、本例で示したAZ91D合金が好適に使用される。

【0014】本発明では、Mg合金成形品は、Mg合金インゴット、それに類するもの、またはMg合金インゴットから切り出されたMg合金チップを使用し、金型ま

たは鑄型を使用して、射出、溶融、鍛造、またはプレスの方法により成形することができ、成形品は前述のように、(1)表面研削加工(機械的製品加工、表面研磨加工)を行った後塗装工程へ、あるいは(2)化学的前処理(脱脂処理、酸洗い処理)を施した後塗装工程へと供給される。

【0015】(1)表面研削加工には、バリ取り工程、トリミング工程、機械研磨等の製品外観・寸法精度の調整を行う工程が含まれる。本発明では、機械研磨工程としては、ショットブラスト研磨、パレル研磨、ウェットブラスト研磨が好適に実施され、密着性、防食性、意匠性に優れた塗膜を形成することができる。さらには、化学的前処理のうち、有機溶剤、アルカリ溶液他による脱脂が好ましく実施される。

【0016】また、本発明では、前記(3)化成処理(化成処理、電気化学的処理)を行うことなく塗膜の密着性、Mg合金の耐食性を十分に確保することができるため、従来実施されていた(3)化成処理(化成処理、電気化学的処理)は実施する必要がない。ここに、化成処理とは、一般に、酸化還元反応主体の表面処理のことであり、クロム酸系、重クロメート系、磷酸マンガ系、スズ酸系、ジルコニウム系、他の薬剤を使用している化成処理、または電気化学的処理(陽極酸化処理)をさす。このため、Mg合金本来の金属光沢、外観を維持することが可能となり、ことさらクリア塗装を施した場合には意匠性、装飾性が飛躍的に向上する。

【0017】水および／または有機溶剤を媒体とする塗料としては、アクリル系塗料、ポリエステル系塗料、エポキシ系塗料、シリコン系塗料、フッ素系塗料等が例示できる。該水および／または有機溶剤を媒体とする塗料は分散体、溶液状いずれの性状でも可能であり、また単独でも、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。

【0018】該水および／または有機溶剤を媒体とする塗料に使用するバインダーはエポキシ基、水酸基、カルボキシル基から選択される官能基を少なくとも1種有することが望ましく、後述硬化剤との相互作用で塗料の硬化性、耐薬品性、Mg合金への密着性、防食性が著しく向上する傾向にある。ことさら、エポキシ基と水酸基を併有する場合が推奨され、前記塗料、塗膜の性能が飛躍的に改善され、向上する傾向にある。

【0019】該水および／または有機溶剤を媒体とする塗料に使用するバインダーとしては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられるが、特にアクリル樹脂を含むことが推奨される。ことさら、側鎖にエポキシ基、水酸基を有するアクリル樹脂であることが望ましく、塗料の硬化性、Mg合金への密着性、防食性が著しく向上する傾向にある。ここに、側鎖にエポキシ基、水酸基を有するアクリル樹脂は、後述する方法等により、エポキシ基含有不飽和単量体(c)、水酸基含有不飽和単量体

(a)、およびその他の不飽和単体をラジカル共重合することにより製造できる。

【0020】アクリル樹脂をバインダーとして用い、硬化剤として、アルキルアミノアルキルフェノール化合物および/またはイミダゾール化合物、1分子中にエポキシ基とアルコキシシラン基を有するシラン化合物を用いることは、相互作用、相乗効果により、塗料の硬化性を高め、密着性、耐水性、耐薬品性、耐塩水性、硬度、防食性、耐傷つき性を改善、向上する傾向が著しい。特に、側鎖にエポキシ基、水酸基を有するアクリル樹脂とイミダゾール化合物、1分子中にエポキシ基とアルコキシシラン基を有するシラン化合物を含むことがより好ましく、塗料の前記諸性能が飛躍的に向上する傾向にある。

【0021】アクリル樹脂は塗料バインダーとして、塗料中に2〜80重量%、好ましくは5〜60重量%含有されるのが望ましい。アクリル樹脂の塗料中での含有量が2重量%未満の場合には、塗料が均質な連続塗膜を形成しがたくなる傾向にある。アクリル樹脂の塗料中での含有量が80重量%を超える場合には、塗料の流動性がやや損なわれ、均一で外観良好な塗膜が得難くなる場合がある。

【0022】アクリル樹脂は、(メタ)アクリル酸エステル単体を含むラジカル重合性不飽和単体を溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合することにより製造できる。本発明では、アクリル樹脂の製造方法、形態(個体状、液状、分散状)は特に問わない。

【0023】以下に側鎖にエポキシ基、水酸基を有するアクリル樹脂製造方法を、溶液重合および乳化重合の場合について例示するが、これらの方法に限られるわけではない。

〔溶液重合で製造する場合〕トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル、γ-ブチロラクトン、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、ダイアセトンアルコールなどの有機溶剤を媒体として、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートなどの分子中にエポキシ基と不飽和二重結合を有するエポキシ基含有不飽和単体(c)、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコ-

ルモノアクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノアクリレート、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレートなどの水酸基含有不飽和単体(a)および必要であればその他の不飽和単体をα、α-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕などの有機アゾ系化合物、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物を重合開始剤として、重合温度30〜150℃で、ラジカル共重合することにより製造できる。

【0024】ここに、その他の不飽和単体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ターシャリーブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリシクロデシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリシクロデシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸トリフルオロエチルなどの(メタ)アクリル酸の(フルオロ)アルキルエステル類、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノアクリレート、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレートなどの水酸基含有不飽和単体

(a)、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、β-カルボキシエチルアクリレート等のカルボ

キシル基含有不飽和単量体 (b)、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートなどの分子中にエポキシ基と不飽和二重結合を有するエポキシ基含有不飽和単量体 (c)、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、4-メタアクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの3級アミノ基含有不飽和単量体、アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミドなどのアミド化合物、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどの反応性珪素原子含有不飽和単量体、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、4-メタアクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの分子中に紫外線吸収性基、ヒンダードアミン系光安定性基を有する不飽和単量体、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレンなどのビニル化合物等が例示できる。

【0025】該その他の不飽和単量体は、単独でも、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。

【乳化重合で製造する場合】水性媒体中 (pH 5~7/25℃のイオン交換水または該イオン交換水と25℃の該イオン交換水に10%以上溶解する親水性有機溶剤との混合物であることが望ましい) で、エポキシ基含有不飽和単量体 (c)、水酸基含有不飽和単量体 (a)、必要であれば前記その他の不飽和単量体を、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕などの重合開始剤を使用し、重合温度30~100℃でラジカル共重合することにより製造できる。

【0026】ここで、重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕、2, 2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕ジサルフェート ジハイドレートなどの分子中にイミダゾール基を有する化合物が、塗料の硬化性向上、耐水性、耐薬品性向上の点で推奨される。特に、本発明では、2, 2'-アゾビス〔2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕などの元素を有さないものがより好ましく使用される。該イミダゾール化合物は、重合開始剤として、前記ラジカル重合性不飽和単量体に対し0.02~50重量%、好ましくは0.2~20重量%使用される。該イミダゾール化合物の使用量が0.02重量%未満の場合には、塗料の硬化性、耐薬品性、密着性が悪化する傾向にある。該イミダゾール化合物の使用量が50重量%を超える場合には、塗料の貯蔵安定性が悪化する傾向にある。

【0027】乳化重合は、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムなどの陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどの非イオン性界面活性剤を適時使用し実施されるのが望ましい。該界面活性剤は単独でも、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。

【0028】反応性乳化剤は、主として、分子中にラジカル重合性不飽和基 (アリル基、(メタ)アクリロイル基など) を有するものが好適に使用され、耐水性、耐薬品性、防食性に優れた塗料を製造することができる。反応性乳化剤としては、(式1) (式2) で示されるものなどが例示できる。(式1) におけるRはC₁₈H₃₆F₁を、MはNaまたはNH₄を表し、(式2) におけるR'はベンゼン環を、XはNaまたはNH₄を表す。

【0029】

【化1】

【化1】



【0030】

【化2】

【化2】



該反応性乳化剤は単独でも、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。

【0031】Mg合金が腐食されやすいことから、上記(式2)中XとしてNaが好ましく使用できる。また、該反応性乳化剤は未反応で残存する-SO₃イオンが5000ppm未満、好ましくは実質上含まないことが望ましい。-SO₃イオンが5000ppmを超えて残存する場合には、Mg合金が腐食され、水素ガスを発生して良好な塗装表面を得ることができない。

【0032】さらにこのとき、アクリル樹脂は側鎖にエポキシ基、水酸基を有することが望ましく、製造されたアクリル樹脂エマルジョンのpHは5.0~9.0、好ましくは6.0~8.8であることが推奨される。アクリル樹脂エマルジョンのpHが5.0未満の場合およびpHが9.0を超える場合には、乳化重合中にアクリル樹脂中のエポキシ基が反応、消失する場合があり、塗料の十分な硬化性、密着性が得られない傾向にある。

【0033】また、本発明の水および/または有機溶剤を媒体とする塗料に使用するバインダーとしてエポキシ樹脂を前記アクリル樹脂との混合で使用することによ

り、塗料の硬化性、Mg合金への密着性、防食性が著しく向上する傾向にある。

【0034】エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂（参考資料：13901の化学商品、化学工業日報社（2001））、側鎖にエポキシ基を有するアクリル樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂などが例示できる。該エポキシ樹脂は単独でも、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。

【0035】エポキシ樹脂は塗料バインダーとして、塗料中に2〜80重量%、好ましくは5〜60重量%含有されるのが望ましい。エポキシ樹脂の塗料中での含有量が2重量%未満の場合には、塗料が均質な連続塗膜を形成しがたくなる傾向にある。エポキシ樹脂の塗料中での含有量が80重量%を超える場合には、塗料の流動性がやや損なわれ、均一で外観良好な塗膜が得難くなる場合がある。

【0036】好ましくは、該エポキシ樹脂は前記アクリル樹脂との混合で使用されるのが望ましい。重量比で、エポキシ樹脂／アクリル樹脂＝0／100〜90／10、好ましくは、0／100〜50／50、より好ましくは、5／95〜40／60である。エポキシ樹脂の配合量が、アクリル樹脂に対し90／10を超える場合には、塗膜の耐候性が悪化する傾向にある。

【0037】本発明の水および／または有機溶剤を媒体とする塗料は、硬化剤として1分子中にエポキシ基とアルコキシシラン基を有するシラン化合物、アルキルアミノアルキルフェノール化合物および／またはイミダゾール化合物を含むことが好ましい。硬化剤として、1分子中にエポキシ基とアルコキシシラン基を有するシラン化合物を含むことにより、Mg合金への密着性が大きく改善される傾向にあり、アルキルアミノアルキルフェノール化合物および／またはイミダゾール化合物を含むことにより、Mg合金への密着性、耐食性、塗膜硬度が向上する傾向にある。1分子中にエポキシ基とアルコキシシラン基を有するシラン化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、これらシラン化合物の加水分解物、縮合物等が例示できる。該1分子中にエポキシ基とアルコキシシラン基を有するシラン化合物は単独であつても、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。

【0038】該1分子中にエポキシ基とアルコキシシラン基を有するシラン化合物は塗料中に0.001〜80重量%、好ましくは0.005〜50重量%含有されるのが望ましい。含有量が0.001重量%未満の場合には、塗料の密着性、防食性が悪化する場合がある。含有量が80重量%を超える場合には、塗料がはじきやすくなる傾向にあり、外観のよい塗膜が得られない場合があ

る。

【0039】アルキルアミノアルキルフェノール化合物としては、2, 4, 6-トリ（N, N-ジメチルアミノメチル）フェノール、2, 4, 6-トリ（N, N-ジメチルアミノエチル）フェノール、2, 4, 6-トリ

（N, N-ジメチルアミノプロピル）フェノールなどが例示できる。該アルキルアミノアルキルフェノール化合物は単独でも、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。該アルキルアミノアルキルフェノール化合物は塗料中に0.001〜20重量%、好ましくは0.005〜10重量%含有されるのが望ましい。含有量が0.001重量%未満の場合には、塗料の硬化性が不十分で、密着性、防食性が悪化する場合がある。含有量が20重量%を超える場合には、塗料の硬化性、密着性がやや悪化する傾向にある。

【0040】イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等が例示できる。該イミダゾール化合物は単独でも、もしくは2種類以上の混合物であってもよい。該イミダゾール化合物は塗料中に0.001〜50重量%、好ましくは0.005〜30重量%含有されるのが望ましい。含有量が0.001重量%未満の場合には、塗料の硬化性が不十分で、密着性、防食性が悪化する場合がある。含有量が50重量%を超える場合には、塗膜の耐水性、耐湿熱性がやや悪化する傾向にある。

【0041】本発明では、必要であれば、さらに酸化チタン、カーボンブラック、亜鉛華あるいはアルミニウム顔料などの顔料類、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの有機溶剤（非芳香族系のもが本発明の趣旨からは推奨される）、顔料分散剤、レベリング剤、消泡剤あるいは沈殿防止剤などの種々塗料添加剤、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノ基がメチルイソブチルケトンなどでブロックされたアミノ基含有シラン化合物などのシランカップリング剤（反応性珪素原子を有するシラン化合物）、トリエチルアミン、ジブチルチンジラウレートなどの硬化触媒、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤（塩基定数（pKb）が8以上のものが好ましい）などの耐候剤など、塗料に一般的に配合するものを配合することができる。

【0042】さらに好ましくは、粒子径が100nm未満のシリカゾル、アルミナゾルなどの無機微粒子を配合することが推奨され、塗膜硬度を高め、耐傷つき性を向上する効果が高い。

【0043】本発明では、塗装方法としてスプレー塗装、刷毛塗り、カーテンフローコート、ローラーコーターなど種々塗装方法を用いて塗装することができる。

【0044】

【実施例】本発明の実施例における塗膜の評価は、以下の通りにおこなった。

＜塗膜の評価方法＞

【塗膜外観】 焼き付け後の塗膜外観を目視で判定した。塗膜が均一で、へこみ、割れ、艶ムラがないものを合格（良好）とした。

【密着性】 JIS K 5400に準じ、碁盤目テープ剥離法で実施した。

【塗膜硬度】 JIS K 5400に準じ、鉛筆引っ掻き硬度により、塗膜の傷つきを判定した。

【耐水性】 塗装物を50℃温水中に10日間浸漬後、塗膜外観を判定した。艶引け、ふくれ、白化、剥がれがないものを合格（良好）とした。

【塩水噴霧試験】 JIS K 5400に準じ、塩水噴霧試験器を使用し実施した。カット部に錆の発生がなく、塗膜にふくれ、剥がれ、変色がないものを合格（異常なし）とした。

【0045】以下に実施例と比較例を説明する。なお、特に断りがない限り、配合量は重量%を示す。

【0046】（実施例1）Mg合金（AZ91D）をチクソモールディング成形（厚み1mmの平板）した後、これをバレル研磨し、塗料1をスプレー塗装し、160℃で30分間焼き付け乾燥を行った。塗料1は以下の通り製造した。また、塗膜の試験結果は表1に示した。

＜塗料1の製造＞固形分50%、数平均分子量20000、エポキシ当量950、水酸基価65mg KOHのアクリル樹脂溶液（トルエン（TOL）／γ-ブチロラクトン（GBL）＝90／10溶液）（アクリル樹脂A）に、「SH-6040」（γ-グリシドキシプロピトリメトキシシラン、東レ・ダウ コーニングシリコン（株）の製品）を25phr、「TAP」（2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、化薬アクト（株）の製品）を2phr配合し、さらにこれを、キシレン（XY）／酢酸ブチル（BAC）／アノン（AN）（＝40／40／20）の混合溶剤でフオードカップNo. 4の粘度が15秒／25℃となるよう希釈し、塗料1を製造した。

【0047】（実施例2）Mg合金（AZ91D）をダイキャスト成形（厚み2mmの平板）した後、これをショットブラスト研磨し、塗料1をスプレー塗装し、160℃で30分間焼き付け乾燥を行った。塗膜の試験結果は表1に示した。

【0048】（実施例3）Mg合金（AZ91D）をチクソモールディング成形（厚み1mmの平板）した後、これをウェットブラスト研磨後、塗料2をスプレー塗装し、160℃で30分間焼き付け乾燥を行った。塗料2は以下の通り製造した。また、塗膜の試験結果は表1に示した。

＜塗料2の製造＞アクリル樹脂Aに、「SH-6040」を35phr、「2E4MZ」（2-エチル-4-

メチルイミダゾール、四国化成工業（株）の製品）5phr配合し、さらにこれを、XY／BAC／AN（＝40／40／20）の混合溶剤でフオードカップNo. 4の粘度が15秒／25℃となるよう希釈し、塗料2を製造した。

【0049】（実施例4）Mg合金（AZ91D）をチクソモールディング成形（厚み1mmの平板）した後、これをウェットブラスト研磨し、塗料3をスプレー塗装し、160℃で30分間焼き付け乾燥を行った。塗料3は以下の通り製造した。また、塗膜の試験結果は表1に示した。

＜塗料3の製造＞アクリル樹脂Aに、「エビコート828」（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン（株）の製品）を30phr、「SH-6040」を20phr、「2E4MZ」5phr、「ジェファーマミンEDR-148」（多官能アミノ化合物、サンテクノケミカル（株）の製品）を5phr配合し、さらにこれを、XY／BAC／AN（＝40／40／20）の混合溶剤でフオードカップNo. 4の粘度が15秒／25℃となるよう希釈し、塗料3を製造した。

【0050】（実施例5）Mg合金（AZ91D）をチクソモールディング成形（厚み2mmの平板）した後、これをウェットブラスト研磨後、さらにイソプロピルアルコールで脱脂した後、塗料4をスプレー塗装し、160℃で30分間焼き付け乾燥を行った。塗料4は以下の通り製造した。また、塗膜の試験結果は表1に示した。

＜塗料4の製造＞

1）1L四つ口フラスコに、イオン交換水（PW）317.3g、「ラテルムS-180」5.7g（構造式2で示される反応性乳化剤、花王（株）の製品）、メタクリル酸メチル（MMA）／メタクリル酸グリシジル（GMA）／メタクリル酸（MAA）（＝91.4／5.0／3.6）80g（GMAモル数／MAAモル数＝1.0／1.2）を仕込み80℃に昇温する。これに、「VA-601」（2,2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕、和光純薬（株）のイミダゾール基含有重合開始剤）、PWの混合液を30分間で滴下し、滴下終了後さらに2時間80℃で乳化重合を継続する。

【0051】さらに、これに、

2）MMA／メタクリル酸n-ブチル（BMA）／メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEMA）／GMA（＝50／25／10／15）320gと「SH-6040」32g、「ラテルム-180」22.8gの混合溶液、および

3）「VA-601」／PW（＝2／98）80gの混合溶液を、各々3時間で滴下し、さらに1時間乳化重合を継続する。さらに、

4）「VA-601」／PW（＝2／98）8gの混合溶液を添加し、2時間乳化重合を行いアクリル系エマ

ルジョンBを製造する。

【0052】アクリル系エマルジョンBは固形分50%、エポキシ当量1175、水酸基価34.5mg KOH、pH7.8/25℃であった。

【0053】アクリル系エマルジョンBにエチレングリコールモノブチルエーテルを20phr配合し、よくなじませた後、フオードカップNo.4の粘度が15秒/25℃となるようPWを添加し希釈し塗料4を製造した。

【0054】(比較例1) Mg合金(AZ91D)をチクソモールディング成形(厚み1mmの平板)した後、これをバレル研磨し、塗料5をスプレー塗装し、160℃で30分間焼き付け乾燥を行った。塗料5は以下の通り製造した。また、塗膜の試験結果は表2に示した。

＜塗料5の製造＞カルボキシル基含有アクリル樹脂LK-761(東レ(株)製;固形分55%、数平均分子量15000)に、エポキシ化合物デナコールEX-622(ナガセ化成(株)製;ソルビトールポリグリシジルエーテル、エポキシ当量198)をカルボキシル基とエポキシ基の割合が1:1になるように配合し、さらにこれを、キシレン(XY)/酢酸ブチル(BAC)/アノ*

【表1】 塗膜の試験結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
塗膜外観	良好	良好	良好	良好	良好
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
塗膜硬度	3H	4H	4H	5H	3H
耐水性	良好	良好	良好	良好	良好
塩水噴霧試験	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

【0057】

【表2】

【表2】 塗膜の試験結果

	比較例1	比較例2
塗膜外観	艶引け	良好
密着性	50/100	0/100
塗膜硬度	H	H
耐水性	不合格	不合格
塩水噴霧試験	不合格	不合格

*ン(AN)(=40/40/20)の混合溶剤でフオードカップNo.4の粘度が15秒/25℃となるよう希釈し、塗料5を製造した。

【0055】(比較例2) Mg合金(AZ91D)をチクソモールディング成形(厚み1mmの平板)した後、これをバレル研磨し、塗料6をスプレー塗装し、160℃で30分間焼き付け乾燥を行った。塗料6は以下の通り製造した。また、塗膜の試験結果は表2に示した。

＜塗料6の製造＞カルボキシル基、水酸基含有アクリル樹脂LH-677(東レ(株)製;固形分55%、数平均分子量10000)に、イソシアネート化合物スミジュールN-75(住友バイエルウレタン(株)製;固形分75%、イソシアネート基含有量16.5%)をアクリル樹脂の水酸基とイソシアネート基の割合が1:1になるように配合し、さらにこれを、キシレン(XY)/酢酸ブチル(BAC)/アノン(AN)(=40/40/20)の混合溶剤でフオードカップNo.4の粘度が15秒/25℃となるよう希釈し、塗料6を製造した。

【0056】

【表1】

【0058】

【発明の効果】本発明のマグネシウム合金成形物の塗装方法は塗装効率、塗膜性能、塗装されたMg成形品の耐食性など数々の優れて特徴ある性能を有している。また、さらに本発明が提案する塗料は従来の塗料では困難であった難接着性とされているマグネシウム合金およびアルミニウム合金などの非鉄金属に対し、良好な密着性と保護機能を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 163/00

175/04

175/04

201/00

201/00

F ターム (参考) 4D075 BB02X BB04X BB24Z BB26Z

CA02 CA13 CA33 CA38 CA44

DA23 DB01 DC18 DC21 EA06

EA07 EA10 EB16 EB19 EB20

EB22 EB33 EB35 EB43 EB45

EC07 EC37

4J038 CG141 CH171 DB222 DB232

DL032 GA03 GA07 HA156

JA63 JB32 JC33 KA06 MA06

NA03 NA04 NA11 NA12 NA27

PB09 PC02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.